

Rec'd PCT/PTO

17.07.03

21 JAN 2005

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 SEP 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 7月22日

出願番号  
Application Number: 特願2002-212862  
[ST. 10/C]: [JP2002-212862]

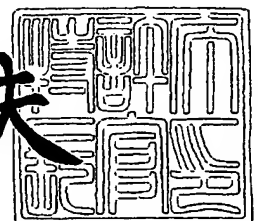
出願人  
Applicant(s): 三井化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001400

【提出日】 平成14年 7月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社  
内

【氏名】 中山 徳夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社  
内

【氏名】 林 豊治

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社  
内

【氏名】 飯島 朋範

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

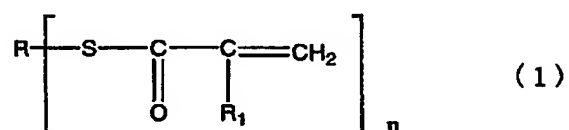
【発明の名称】 高屈折率組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チオ（メタ）アクリレート化合物と無機超微粒子を含有することを特徴とする組成物。

【請求項2】 一般式（1）（化1）で表されるチオ（メタ）アクリレート化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の組成物。

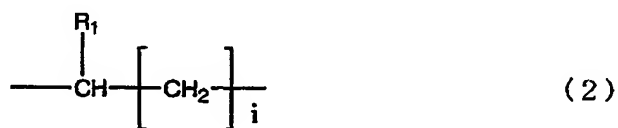
【化1】



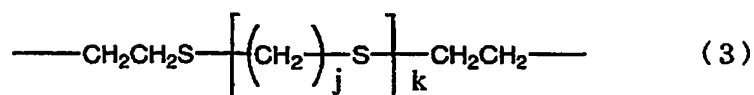
（式中、連結基Rは脂肪族残基、芳香族残基、脂環族残基、複素環残基、もしくは、鎖中に酸素原子、硫黄原子、芳香環、脂肪族環または複素環を有する脂肪族残基を表し、R1は水素原子またはメチル基を表し、nは連結基Rに応じて1～4の整数を表す。）

【請求項3】 連結基Rが下記式（2）（化2）～（6）（化6）のいずれかで表される基である請求項2記載の組成物。

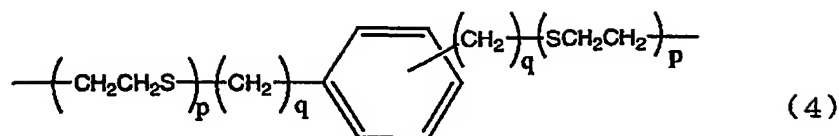
【化2】



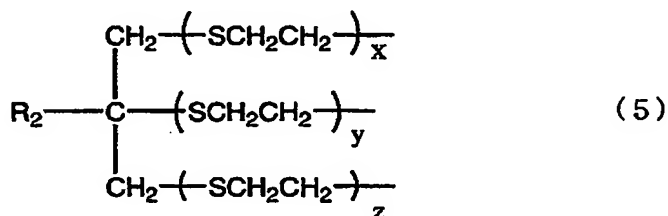
【化3】



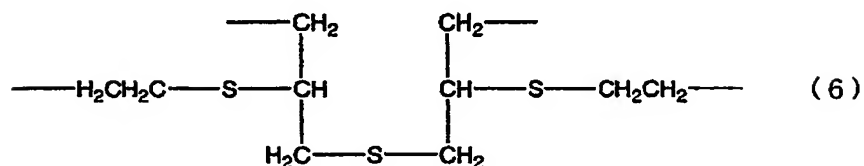
## 【化 4】



## 【化 5】



## 【化 6】



(式中、R<sub>2</sub>は水素原子、メチル基またはエチル基を表し、iは1～5の整数、jは0～2の整数、k、p、q、x、y、zはそれぞれ0または1を表す)

【請求項4】無機超微粒子が、平均粒子径1～50nmの酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ、硫化亜鉛を1成分以上含有する超微粒子から選ばれることを特徴とする請求項1～3記載の組成物

【請求項5】(メタ)アクリレート化合物類中、チオ(メタ)アクリレート化合物を40重量%以上含有し、(メタ)アクリレート化合物類100重量部に対し、無機超微粒子を10～200重量部含有してなることを特徴とする請求項1～4記載の組成物

【請求項6】請求項1～5記載の組成物を含有するコーティング剤。

【請求項7】請求項1～5記載の組成物を含有する光学材料。

【請求項8】請求項7記載の光学材料からなるプラスチックレンズ。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、無機超微粒子を含有する樹脂組成物および該組成物からなるコーティング剤、光学材料（光記録媒体、プラスチックレンズ等）に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

最近の眼鏡、カメラなどに用いられるプラスチックレンズの高屈折率化に対応して、レンズ表面に施されるハードコート膜も縞模様発生防止のために高屈折率のものが不可避免的に要求されている。同様にプラズマディスプレイ、液晶ディスプレイ、ELディスプレイなどの反射防止用途、高密度記録媒体の表面コート、さらにプラスチック材料、金属材料、セラミックス材料、ガラス材料等の分野でも表面に光沢性を持たせるなど意匠性の向上の点から高屈折率のコーティング材料が求められている。また、高屈折率光学材料を接合するのに用いられる樹脂も、その光学材料同等の屈折率が求められる。

**【0003】**

従来、プラスチックや、ガラスの表面に高屈折率層を形成する方法として酸化チタン、酸化ジルコニウムなど皮膜を、真空蒸着、スパッタリングなどにより形成する物理的手法があるが、この方法は装置が高価であったり、製膜速度などの点から生産性の問題があり、数nm程度の薄いコート層は設けることはできるが、数 $\mu$ m程度の厚いコート層を設けることは現実的には難しい。

**【0004】**

（メタ）アクリレートと無機酸化物超微粒子を含有し、紫外線硬化により高屈折率のコート層を設ける例として、特開平9-100111には表面に重合性基を付与したコロイダルシリカと（メタ）アクリレート類を重合させることが例示されている。しかしながら、記載されている（メタ）アクリレート及び、シリカの屈折率は1.5以下であり高屈折率のコート層は与えない。また、特開平8-179123には、多官能アクリレートと酸化アンチモン、酸化スズ、インジウムスズ混合酸化物

、酸化セリウム、酸化チタンより選ばれる一種の高屈折率無機酸化物超微粒子より構成され、紫外線で硬化するコート剤の例が記載されているが、記載のペンタエリスリトール（メタ）アクリレートなどの脂肪族（メタ）アクリレートの屈折率は元来 1.5 以下しかなく、それ以上、特に 1.6 以上ないし 1.7 以上の高屈折率を得るためには、多量の高屈折率無機酸化物超微粒子を含有させなくてはならず、皮膜の均一性や基材との密着性が損なわれるという欠点がある。

#### 【0005】

特開平5-164903には、アクリロイルオキシ基を有するフルオレン誘導体と多官能アクリレートに平均粒子径1~300nmの金属酸化物微粒子を含有したコート液で、紫外線で硬化し高屈折率ハードコート層が形成される例が記載されている。しかしながら、ここに記載されているフルオレンのような縮合多環炭化水素類は、屈折率の高いものの、紫外線に暴露された場合、基材との密着性が損なわれたり、変色し易いという耐光性上の欠点がある。

#### 【0006】

ポリイソシアネートとポリチオール、無機超微粒子、光重合開始剤を含有し、紫外線で硬化させ、高屈折率プライマー層を形成させることが特開平11-193355などに例示されている。この方法により高屈折率のコート層を数 $\mu\text{m}$ の厚さで形成させることができるものの、本来耐擦傷性を目的とするものではなく、またチオール（-SH）基を持つ化合物には特有の臭気があり、脱臭設備を備えた場所以外での取扱いは制限される。

#### 【0007】

また、2官能以上のシラン化合物と、高屈折率無機酸化物超微粒子、過塩素酸アルミなどの触媒より構成される液を用い、いわゆるゾルゲル反応により高屈折率の皮膜を形成させる方法が広く知られている。これは非常に硬度の高いガラス状のコート層を与えるものの、プラスチックなどの基材に数 $\mu\text{m}$ の厚みのコート層を設ける場合、密着性が劣っていたり、コート層にクラックが入り易いなどの問題がある。また、シラン化合物の屈折率の低さから多量の高屈折率無機酸化物超微粒子を含有させなくてはならないことや、ゾルゲル反応が除々に進行するため液の保存安定性が悪いなどの欠点を有している。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

高屈折率で、耐擦傷性、基材への密着性、液の保存安定性に優れ、数nmの厚みから数 $\mu$ mの透明なコート層を簡便に基材に形成することを可能とするコーティング用組成物または接着剤を提供することにある。

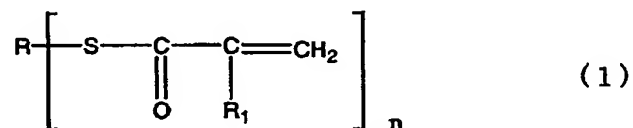
## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

(メタ) アクリレート化合物類、無機超微粒子、光または熱重合開始剤、界面活性剤、溶剤より構成されるコーティング用組成物のうち、一般式(1)(化7)で表されるチオ(メタ)アクリレート化合物を含有し、かつ無機超微粒子を含有することにより、紫外線または熱で硬化したコート層の屈折率が高く、耐擦傷性に優れるコート層、または接着層を設けることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0010】

## 【化7】



## 【0011】

(式中、連結基Rは脂肪族残基、芳香族残基、脂環族残基、複素環残基、もしくは、鎖中に酸素原子、硫黄原子、芳香環、脂肪族環または複素環を有する脂肪族残基を表し、R1は水素原子またはメチル基を表し、nは連結基Rに応じて1~4の整数を表す。)

## 【0012】

すなわち、本発明は、

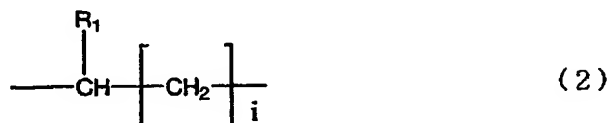
- ①チオ(メタ)アクリレート化合物と無機超微粒子を含有することを特徴とする組成物、
- ②(メタ)アクリレート化合物類の内、前述の式(1)で表されるチオ(メタ)

アクリレート化合物を含むことを特徴とする①記載の組成物、

③連結基Rが下記式(2) (化8) ~ (6) (化12) のいずれかで表される基  
で表される②記載の組成物、

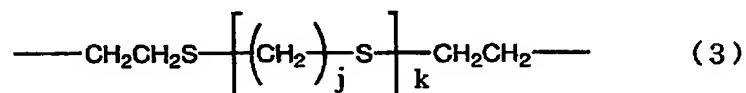
【0013】

【化8】



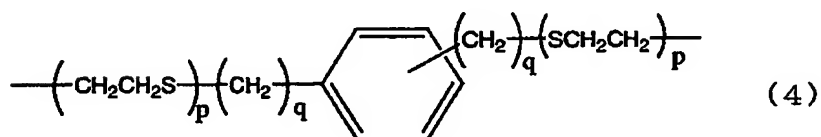
【0014】

【化9】



【0015】

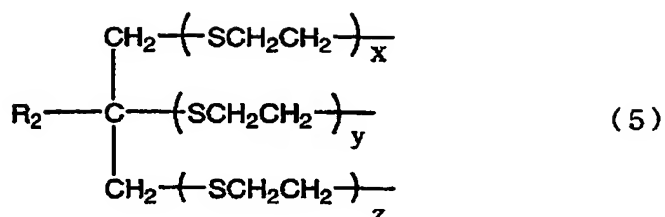
【化10】



【0016】

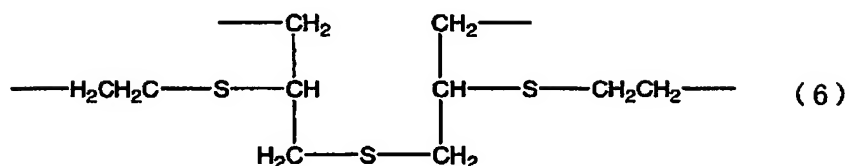


【化11】



【0017】

【化12】



【0018】

(式中、R<sub>2</sub>は水素原子、メチル基またはエチル基を表し、iは1～5の整数、jは0～2の整数、k、p、q、x、y、zはそれぞれ0または1を表す)

④無機超微粒子が、平均粒子径が1～50nmの酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ、硫化亜鉛を1成分以上含有する超微粒子から選ばれることを特徴とする①～③記載の組成物、

⑤(メタ)アクリレート化合物類中、チオ(メタ)アクリレート化合物を40重量%以上含有し、(メタ)アクリレート化合物類100重量部に対し、無機超微粒子を10～200重量部含有してなることを特徴とする請求項①～④記載の組成物、

⑥①～⑤記載の組成物を含有するコーティング剤、

⑦①～⑤記載の組成物を含有する光学材料、

⑧⑦記載の光学材料からなるプラスチックレンズに関する。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明のコーティング用組成物は、(メタ)アクリレート化合物類、無機超微粒子、さらに任意成分として、光または熱重合開始剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、界面活性剤、溶剤などより構成され、高屈折率、高透過性でありかつ耐擦傷性に優れるコート層、接着層を形成することができる。

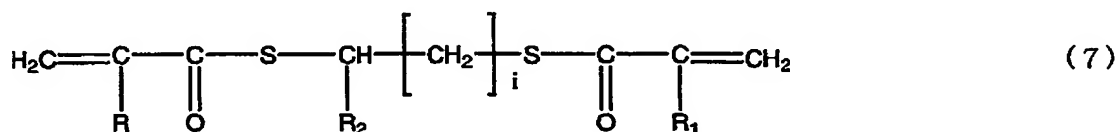
### 【0020】

本発明で用いるチオ(メタ)アクリレート化合物は、前述の一般式(1)、より具体的には、連結基Rが前述の式(2)～(6)のいずれかで表される基であるものが例示される。

さらに具体的には、下記式(7)(化13)～(11)(化17)で表される化合物などが挙げられる。

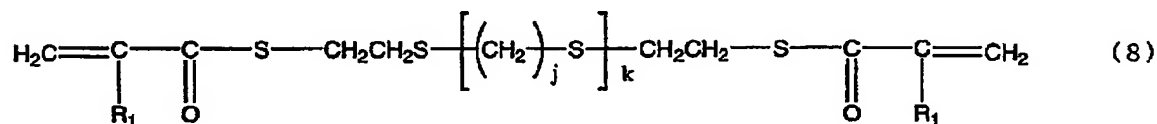
### 【0021】

#### 【化13】



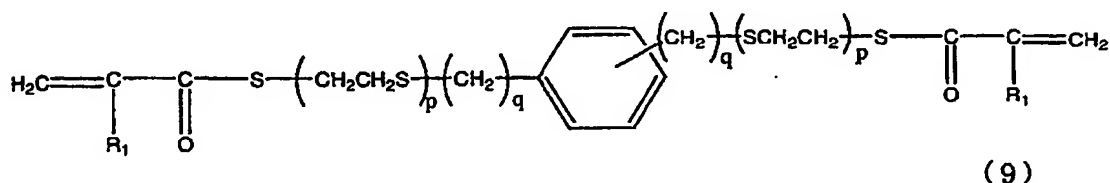
### 【0022】

#### 【化14】



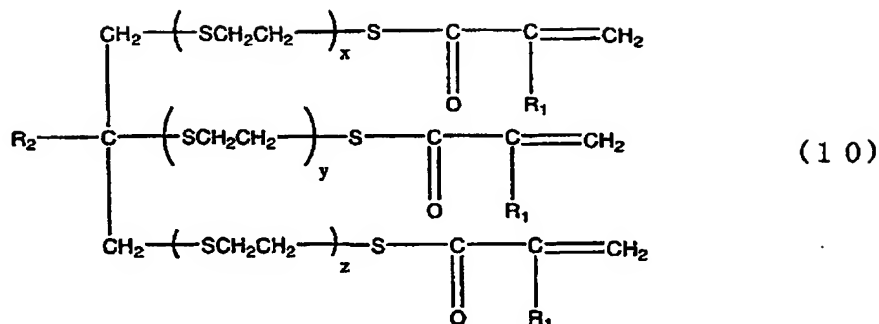
### 【0023】

#### 【化15】



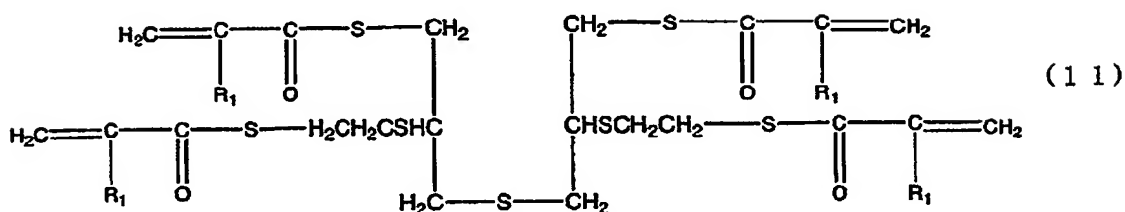
【0024】

【化16】



【0025】

【化17】



【0026】

(式中、R<sub>2</sub>は水素原子、メチル基またはエチル基を表し、iは1～5の整数、jは0～2の整数、k、p、q、x、y、zはそれぞれ0または1を表す)

さらにより具体的には、

(メタ) アクリロイルチオエタン、(メタ) アクリロイルチオメチルベンゼン、1, 2-ビス(メタ) アクリロイルチオエタン、1, 3-ビス(メタ) アクリロイルチオプロパン、1, 4-ビス(メタ) アクリロイルチオブタン、1, 6-ビス(メタ) ビスアクリロイルチオヘキサン、ビス-2-(メタ) アクリロイルチオエチルエーテル、ビス-2-(メタ) アクリロイルチオエチルスルフィド、ビス-2-(メタ) アクリロイルチオエチルチオメタン、1, 2-ビス(2-(メタ) アクリロイルチオエチルチオ)-3-(メタ) アクリロイルチオプロパン、1, 2-ビス(メタ) アクリロイルチオベンゼン、1, 3-ビス(メタ) アクリロイルチオベンゼン、1, 4-ビス(メタ) アクリロイルチオベンゼン、1,

2-ビス(メタ)アクリロイルメチルチオベンゼン、1, 3-ビス(メタ)アクリロイルメチルチオベンゼン、1, 4-ビス(メタ)アクリロイルメチルチオベンゼン、1, 2-ビス(2-(メタ)アクリロイルチオメチルチオ)メチルベンゼン、1, 3-ビス(2-(メタ)アクリロイルチオメチルチオ)メチルベンゼン、1, 4-ビス(2-(メタ)アクリロイルチオメチルチオ)メチルベンゼン及び式(11)で示される化合物等が例示できる。

#### 【0027】

(メタ)アクリレート化合物類中、チオ(メタ)アクリレート化合物の占める割合は、好ましくは10重量%以上、より好ましくは40重量%以上、さらに好ましくは60重量%以上、さらにより好ましくは80重量%以上である。チオ(メタ)アクリレート化合物の占める割合を調節することにより、所望の屈折率に調節できる。

#### 【0028】

さらに、硬化物の物性を調整するため、1分子中に2個以上(メタ)アクリロイルオキシ基を有するチオアクリレート以外のアクリル系オリゴマー/モノマーも配合しても良い。

具体的には、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(メタ)アクリル酸付加物、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサ((メタ)アクリロキシ)シクロトリホスホゼン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサ(メタ)アクリロキシエチルオキシ)シクロトリホスホゼン

#### 【0029】

さらには、ジイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレートの反応により得

られるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーも挙げられる。

かかるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーとして具体的には、

ジイソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネートなど、

ヒドロキシ（メタ）アクリレートとして2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリシドールメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどをそれぞれ組合せた反応により得られるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーなどが挙げられる。

なお、これらオリゴマー／モノマーは、硬化物の物性に応じて、1種あるいは、2種類以上を混合し用いる。

### 【0030】

1分子に1個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する（メタ）アクリル系モノマーも粘度の調整などの目的で配合してもよい。具体的には、イソアミル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-コハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレ

ート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルホリン

#### 【0031】

数個のビニル基やチオール基を有する反応性モノマーも粘度調製や硬化性の制御を目的に添加しても良い。

具体的には、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、酢酸ビニル、トリメチロールプロパンビス（2-メルカプトアセテート）、トリメチロールプロパンビス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（2-メルカプトアセテート）、ペンタエリスリトール（3-メルカプトプロピオネート）などを用いることができる。

#### 【0032】

無機超微粒子としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化セレン、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化ランタニウム、酸化ネオジウム、硫化亜鉛、硫化アンチモン、酸化アルミニウム、弗化ネオジウム、弗化ランタニウム、二酸化ケイ素、弗化マグネシウム、弗化カルシウムなどがあげられ、用途、目的に応じて超微粒子の種類、配合量を調整することにより、所望の屈折率に調整することができる。

具体的には、チオ（メタ）アクリレートよりさらに屈折率を高めるためには、高屈折率の無機超微粒子を配合する。特に1.7以上の屈折率を実現するためには、公知に知られる屈折率が波長546nmにおいて、1.8以上のものが好ましく、具体的には、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化セレン、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化ランタニウム、酸化ネオジウム、硫化亜鉛、硫化アンチモンを1成分以上含有する超微粒子であり、好ましくは、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化亜鉛を1成分以上含有する無機超微粒子である。

逆に、組成物を反射防止用途、光学材料を接合する接着剤などに使用する場合は組成物の屈折率を下げる方向に調整したい場合には、チオ（メタ）アクリレート

の屈折率よりも低い1.6以下の屈折率の無機超微粒子、具体的には二酸化ケイ素、弗化ネオジウム、弗化ランタニウム、弗化マグネシウム、弗化カルシウムなどの無機超微粒子を配合しても良い。

#### 【0033】

なお、コーティング等を施す樹脂の透明性を確保することを目的とする場合には、コート層の厚みが1  $\mu\text{m}$ の時、波長400~600nmにおける平均透過率が80%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。

#### 【0034】

2成分以上含有する無機超微粒子とは、具体的には1種類の無機超微粒子の表面に他の無機物を1種類以上被覆した構造（コア-シェル構造）、2種類以上の成分により結晶構造を形成するものなどである。

#### 【0035】

無機超微粒子の粒子径は、好ましくは1~50nm、より好ましくは1~20nm、さらに好ましくは1~10nmである。粒子径が50nmより大きい場合、粒子による散乱により透明なコート層を得にくくなり、また1nmより小さい場合、屈折率が向上しにくくなる。

#### 【0036】

また無機超微粒子の製造方法として、大きくは粉碎法と合成法に分けられる。さらに合成法としては蒸発凝縮法、気相反応法などの気相法、コロイド法、均一沈殿法、水熱合成法、マイクロエマルジョン法などの液相法などがある。

本発明に用いる無機超微粒子の製造法は特に制限されるものではないが、粒径、組成の均一性、不純物などの点から、合成法により製造したものが好ましい。

#### 【0037】

それぞれの無機超微粒子は、溶剤、水などに分散安定性化した後、コーティング剤を調整するのが好ましく、大きな屈折率低下がない程度に、 $\gamma$ -グリシドオキシプロピルトリメトキシシランやメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、カルボン酸などの有機酸、ポリビニルピロリドン、ポリビニールアルコールなどの高分子を添加、またはそれらを微粒子表面に化学的結合（表面修飾）させるなどの方法により分散安定化させたものが好適

に用いられる。

### 【0038】

無機超微粒子の含有量は(メタ)アクリレート化合物100重量部に対し1~400重量部、好ましくは5~300重量部、より好ましくは10~200重量部である。

超微粒子の含有量が少ないと屈折率の向上は期待できないし、逆に多いとコート膜に欠陥を生じたり、基材との密着性が損なわれたりする。なお、無機超微粒子は1種類のみならず、2種類以上配合してもよい。

### 【0039】

紫外線や熱による硬化を促進させるため、光または熱重合開始剤を配合する。配合する量は通常、組成物に対し、0.1~10重量%程度である。

光重合開始剤としてはとしては、一般に市販されているもので構わないが、特に例示すると、ベンゾフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(チバスペシャリティーケミカルズ(株)製品 イルガキュアー651)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニル-ケトン(チバスペシャリティーケミカルズ(株)製品 イルガキュアー184)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(チバスペシャリティーケミカルズ(株)製品ダロキュアー1173 ランベルティー社製品 エサキュアーKL200)、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン)(ランベルティー社製品 エサキュアーKIP150)、(2-ヒドロキシエチル)-フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(チバスペシャリティーケミカルズ(株)製品 イルガキュアー2959)、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン(チバスペシャリティーケミカルズ(株)製品 イルガキュアー907)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1(チバスペシャリティーケミカルズ(株)製品 イルガキュアー369)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド(チバスペシャリティーケミカルズ(株)製品 イルガキュアー819)、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド(チバスペシャリティーケミカルズ(株)製品



CGI403)、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、チオキサントンまたはその誘導体など1種、あるいは2種以上混合して用いる。

また、光増感作用の目的により第三アミン、例えばトリエタノールアミン、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、イソペンチルメチルアミノベンゾエートなどを添加しても良い。配合する量は通常、組成物に対し、0.1~10重量%程度である。

熱重合開始剤としては、主として過酸化ベンゾイル(BPO)などの過酸化物、アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)などのアゾ化合物が用いられる。

配合する量は通常、組成物に対し、0.1~10重量%程度である。

#### 【0040】

溶剤は、水あるいは極性有機溶媒、すなわちメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、低極性溶媒トルエンなどが挙げられるコーティング液の粘度は基材へのコーティングの方法により調整されるが、好ましくは、0.1cp~10000cpでありより好ましくは、0.5cp~500cpであり、さらに好ましくは1cp~100cpである。

コーティング用組成物には目的に応じて、これらの他に、紫外線吸収剤、酸化防止剤、シリコン系界面活性剤などの各種添加剤が配合することができる。

#### 【0041】

##### [コーティング膜の形成]

基材へのコート方法としては、ディップ、スピンコート、スプレーなどの方法をとることができる。

光重合に必要な光源としては、低圧、高圧、超高圧の各種水銀ランプ、ケミカルランプ、メタルハライドランプなどを用いることができる。光重合を行う時間は、好ましくは1秒から10分である。1秒より短いと十分に光硬化が行われず、10分より長いと、コート皮膜、基材の劣化が起き着色、ワレなどが起こる場合

がある。硬化は基材へコートした後、必要に応じて溶媒の乾燥を行う。乾燥温度、時間は用いる溶剤の沸点により決定される。

熱重合に必要な温度条件は一般的には50℃以上、好ましくは80℃以上であるが、用いる溶媒の沸点、基材の耐熱温度、熱重合開始剤の種類により決定される。

#### 【0042】

##### 【実施例】

以下、作成例、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は作成例、実施例に限定されるものではない。

#### 【0043】

##### 〔無機超微粒子分散液の調製〕

##### 【作成例1】

##### 酸化チタン超微粒子の合成と分散液の調製

オキシ塩化チタン・塩酸水溶液（Fluka試薬 塩酸：38～42%、Ti：約15%）を7.5ml（Ti：0.036mol相当）をイオン交換水1000mlに溶解させた。70℃の温度にて攪拌した。5時間後、青みを帯びた酸化チタンコロイド水溶液を得た。

イオン透析によりコロイド水溶液のPHを5付近まで調節した後、濃縮法により溶媒をメチルセロソルブに変換し、さらに分散剤としてアクリル酸1gを加え、充分攪拌することにより、固形分重量20%の酸化チタンのメチルセロソルブ分散液を得た。得られたゾル液の一部をメッシュに滴下し、電子顕微鏡観察試料を作成し、観察したところ、平均粒子径が5nmの酸化チタン結晶であることが確かめられた。

#### 【0044】

##### 【作成例2】

##### 酸化ジルコニウム超微粒子の合成と分散液の調製

オキシ塩化ジルコニウム8水和塩10.5g（和光純薬工業試薬 Zr0.036mol相当）をイオン交換水1000mlに溶解させた。その後100℃の温度にて攪拌した。20時間後、青みを帯びた酸化ジルコニウムコロイド溶液を得た。イオ

ン透析によりコロイド水溶液のPHを4付近まで調節した後、濃縮法により溶媒をメチルセロソルブに変換し、さらに分散剤として、アクリル酸1gを加え、充分攪拌することにより、固形分重量20%酸化ジルコニウムのメチルセロソルブ分散液を得た。平均粒子径は10nmであった。

#### 【0045】

##### 【作成例3】

酸化ジルコニウム被覆酸化チタン超微粒子の合成と分散液の調製

作成例1の方法により青みを帯びた酸化チタンコロイド溶液を得た。

そのコロイド溶液にオキシ塩化ジルコニウム8水和物を6.4g ( $Zr$  0.02mol相当)を添加し、反応液の温度を100℃にし、5時間攪拌を行った。その結果、青白色を帯びたスラリー状のゾル液が得られた。イオン透析によりコロイド水溶液のPHを5付近まで調節した後、濃縮法により溶媒をメチルセロソルブに変換し、さらに分散剤として、アクリル酸1gを加え、充分攪拌することにより、固形分重量20%酸化ジルコニウム被覆酸化チタン超微粒子のメチルセロソルブ分散液を得た。

電子顕微鏡観察から、平均粒子径が5nmの酸化チタン結晶格子間隔を示す酸化チタン結晶の周辺に無定形被覆層が認められた。また、この無定形層被覆酸化チタンはモル比1:1のTiとZrからなっていることがわかった。

さらにX線回折スペクトル測定より、酸化チタンにアモルファス酸化ジルコニウムが重畳していることが確認できた。

#### 【0046】

##### 【作成例4】

酸化亜鉛超微粒子の合成と分散液の調製

エタノール720mlに水酸化ナトリウム2.62g (0.066mol)を溶解させ、さらに硝酸亜鉛6水和物4.82g ( $Zn$ :0.016mol相当)を添加し、反応液の温度を70℃にし、2hr攪拌をおこなった。2hrほどで白色沈殿を生じたので、遠心分離により沈殿を回収し、メタノールで5回洗浄した。メチルセロソルブを加え、分散剤としてポリビニルピロリドン1gを加え十分攪拌し、固形分重量20%の分散液を得た。

平均粒子径は 5 nm であった。

【0047】

【作成例 5】

硫化亜鉛超微粒子の合成と分散液の調製

過塩素酸亜鉛 6 水和物 3.7 g (0.01mol) をメタノール 30 ml に溶解し、オクタンチオールを 2.9 g (0.02mol) 加え、反応液を室温で攪拌した。そこにヘリウムに対し、硫化水素濃度が 5 体積% になるよう調整した混合ガスを 20 分導入しながら攪拌した。さらに 20 分間ガスの導入無しで攪拌した。この操作を 2 回繰り返した後、窒素ガスを 10 分間導入しながら、攪拌を行ったところ、青白色のコロイド溶液が得られた。アンモニアガスを導入しながら攪拌を行うと白色の沈殿が得られた。沈殿を遠心分離により回収した後、テトラヒドロフランを加え十分攪拌し、固形分重量 20 % の分散液を得た。

【0048】

【作成例 6】

酸化スズ超微粒子分散液の調整

多木化学株式会社製 酸化スズの 10 重量% 水溶液 (商品名セラメース C-10、酸化スズ粒子径 2 nm) 20 g 中の水を濃縮法によりメチルセロソルブに変換し、さらに分散安定されるため、アクリル酸を 1g 加え十分攪拌し、固形分重量 10 % のメチルセロソルブ分散液を得た。

【0049】

【作成例 7】

酸化アンチモン超微粒子分散液の調製

日産化学株式会社製 酸化アンチモンのメタノール分散液 (商品名 AMT-130 S、酸化アンチモン粒子径 10 ~ 20 nm) のメタノールを濃縮法によりメチルセロソルブに変換し、さらに分散安定されるため、アクリル酸を 1g 加え十分攪拌し、固形分重量 20 % のメチルセロソルブ分散液を得た

【0050】

【作成例 8】

酸化アルミニウム超微粒子分散液の調整

日産化学株式会社製 酸化アルミニウムの20重量%水分散液（商品名アルミナゾルー520、酸化アルミにウム粒子径10nm×20nm）10g中の水を濃縮法によりメチルセロソルブに変換し、さらに分散安定されるため、アクリル酸を1g加え十分攪拌し、固形分重量20%のメチルセロソルブ分散液を得た。

#### 【0051】

##### 【作成例9】

二酸化ケイ素（シリカ）超微粒子分散液の調整

日産化学株式会社製 二酸化ケイ素超微粒子の30重量%MEK分散液（商品名コロイダルシリカ スノーテックスMEK-ST 粒子径10～20nm）を固形分重量20%にMEKにて希釈したものを分散液とした。

#### 【0052】

[コーティング液の調製]

##### 【実施例1】

高屈折率コーティング用組成物の調製（1）

作成例1で得られた酸化チタンの20%メチルセロソルブ分散液を10g、式（8）で表されるビスー2-アクリロイルチオエチルスルフィドを1.04g、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー（共栄社化学 商品名UA-306H）を0.26g混合後、エチルセロソルブ3gを加えた。さらに光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドを0.165g、Si系界面活性剤（日本ユニカー（株）製 商品名FZ-2110）を添加し、充分攪拌しコーティング用組成物を調製した。（アクリレート100重量部 超微粒子150重量部）

#### 【0053】

##### 【実施例2】

高屈折率コーティング用組成物の調製（2）

実施例1における酸化チタンの20%メチルセロソルブ分散液を、作成例2の酸化ジルコニウムの20%メチルセロソルブ分散液に、ビスー2-アクリロイルチオエチルスルフィドを式（9）で表される1,4-ビスアクリロイルチオベンゼンに変更する以外同様のコーティング用組成物を調製した。

## 【0054】

## 【実施例3】

高屈折率コーティング用組成物の調製 (3)

実施例1における酸化チタンの20%メチルセロソルブ分散液を、作成例3の酸化ジルコニウム被覆酸化チタン超微粒子の20%メチルセロソルブ分散液に変更する以外同様のコーティング用組成物を調製した。

## 【0055】

## 【実施例4】

高屈折率コーティング用組成物の調製 (4)

実施例1における酸化チタンの20%メチルセロソルブ分散液を、作成例4の酸化亜鉛超微粒子の20%メチルセロソルブ分散液に変更する以外同様のコーティング用組成物を調製した。

## 【0056】

## 【実施例5】

高屈折率コーティング用組成物の調製 (5)

実施例1における酸化チタンの20%メチルセロソルブ分散液10gを、作成例6の酸化スズ微粒子の10%メチルセロソルブ分散液20gに変更する以外同様のコーティング用組成物を調製した。

## 【0057】

## 【実施例6】

高屈折率コーティング用組成物の調製 (6)

実施例1における酸化チタンの20%メチルセロソルブ分散液10gを、作成例7の酸化アンチモン微粒子の20%メチルセロソルブ分散液20gに変更する以外同様のコーティング用組成物を調製した

## 【0058】

## 【実施例7】

高屈折率コーティング用組成物の調製 (7)

実施例3におけるビスー2-アクリロイルチオエチルスルフィドを式(7)で表される1, 2-ビスアクリロイルチオエタンに変更する以外同様のコーティング

用組成物を調製した。

【0059】

【実施例 8】

高屈折率コーティング用組成物の調製 (8)

作成例 5 で得られた硫化亜鉛の 20% THF 分散液を 10 g、式 (10) で表される 1, 2-ビス (2-アクリロイルチオエチルチオ) -3-アクリロイルチオプロパンを 1.04 g、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー (共栄社化学 商品名 UA-306H) を 0.26 g 混合後、THF 3 g を加えた。さらに光開始剤として 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドを 0.165 g、Si 系界面活性剤 (日本ユニカー (株) 製 商品名 FZ-2110) を添加した後、充分攪拌しコーティング用組成物を調製した。(アクリレート 100 重量部 超微粒子 150 重量部)

【0060】

【実施例 9】

高屈折率コーティング用組成物の調製 (9)

実施例 8 の 1, 2-ビス (2-アクリロイルチオエチルチオ) -3-アクリロイルチオプロパンを式 (11) で表されるチオアクリレートに変更する以外同様のコーティング用組成物を調製した。

【実施例 10】

高屈折率コーティング用組成物の調製 (10)

作成例 3 の酸化ジルコニウム被覆酸化チタン超微粒子の 20% メチルセロソルブ分散液を 10 g、式 (8) で表されるビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィドを 1.04 g、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー (共栄社化学 商品名 UA-306H) を 0.26 g 混合後、エチルセロソルブ 3 g を加えた。さらに過酸化ベンゾイルを 0.165 g、Si 系界面活性剤 (日本ユニカー (株) 製 商品名 FZ-2110) を添加し、充分攪拌しコーティング用組成物を調製した。(アクリレート 100 重量部 超微粒子 150 重量部)

## 【0061】

## 【実施例11】

実施例1における酸化チタンの20%メチルセロソルブ分散液を作成例8の酸化アルミニウムの20%メチルセロソルブ分散液に変更したコーティング用組成物を調製した。

## 【0062】

## 【実施例12】

作成例9で得られた二酸化ケイ素20wt%MEK分散液を2g、式(10)で表される1,2-ビス(2-アクリロイルチオエチルチオ)-3-アクリロイルチオプロパンを1.04g、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー(共栄社化学 商品名UA-306H)を0.26g混合後、MEK3gを加えた。さらに光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドを0.165g、Si系界面活性剤(日本ユニカー(株)製 商品名FZ-2110)を添加した後、充分攪拌しコーティング用組成物を調製した。(アクリレート100重量部 超微粒子30重量部)

## 【0063】

## 【比較例1】

式(8)で表されるビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィドを2.64g、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー(共栄社化学 商品名UA-306H)を0.66g混合後、エチルセロソルブ10gを加えた。さらに光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドを0.165g、Si系界面活性剤(日本ユニカー(株)製 商品名FZ-2110)を添加し、充分攪拌しコーティング用組成物を調製した。

## 【0064】

## 【比較例2】

式(9)で表される1,4-ビスアクリロイルチオベンゼンを2.64g、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプ



レポリマー（共栄社化学 商品名UA-306H）を0.66g混合後、酢酸エチル10gを加えた。さらに光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドを0.165g、Si系界面活性剤（日本ユニカー（株）製 商品名FZ-2110）を添加し、充分攪拌しコーティング用組成物を調製した。

#### 【0065】

##### 【比較例3】

比較例1におけるビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィドを式(7)で表される1,2-ビスアクリロイルチオエタンに変更する以外同様のコーティング用組成物を調製した。

#### 【0066】

##### 【比較例4】

比較例2における1,4-ビスアクリロイルチオベンゼンを式(10)で表される1,2-ビス(2-アクリロイルチオエチルチオ)-3-アクリロイルチオプロパンに変更する以外同様のコーティング用組成物を調製した。

#### 【0067】

##### 【比較例5】

比較例2における1,4-ビスアクリロイルチオベンゼンを式(11)で表されるチオアクリレートで表されるに変更する以外同様のコーティング用組成物を調製した。

#### 【0068】

##### 【コーティング膜の評価】

調製したコーティング液について実施例1～9、比較例1～3のそれぞれのコーティング液を、それぞれ厚み2mmの石英板、ポリカーボネート(PC)板、ポリメチルメタクリレート(PMMA)板上にスピンコートにて塗布し、室温で1時間乾燥させた後、メタルハライドランプ(強度120W/cm)を60秒間照射し、厚み0.5～2μmのハードコート膜を形成した。

また、実施例10については、同じくスピンコート後、室温で1時間乾燥させた後、熱風乾燥機中で、50℃で10分熱処理後、さらに30分100℃で熱処理

をおこなった。

屈折率：石英板に形成したコート層をエリプソメトリー（JASCO社製 M-150）により測定した。また、無機超微粒子を配合しない物との屈折率差を $\Delta n$ であらわした。

耐擦傷性：000番の鉄ウールでコーティング膜および比較としてPMMA板（三菱レーヨン製）を擦り、傷つきの程度をPMMA板との比較から判断し、三段階で評価した

：○…PMMAより傷付き性少ない    △…PMMAと同等    ×…PMMAより傷がつく

耐光性試験：石英板にコートしたサンプルについて、ソーラーシュミレーターで200時間照射した。

：○…黄変がない    △…黄変あり    ×…膜脆化

密着性試験：JIS D-0202に準じたクロスカットテープ試験によった。カッターナイフでコーティング膜付き基材表面に1mm間隔で切れ目を入れ、1mm<sup>2</sup>のマス目を100個形成させ、その上へセロファン粘着テープを強く押し付け、急に引っ張った後コート被膜の残っているマス目を密着性の指標とした。

：○…100/100密着    △…50/100密着    ×…0/100

外観、透過率：

目視観察でクラックなどが認められず石英板上にコートしたサンプルについて、目視観察でクラックなどが認められず、膜透過率計（島津UV2200）により400nm～600nm間の透過率を測定し400nm～600nm間で透過率が90%以上の場合○とした。

【0069】

【表1】

	屈折率	$\Delta n$	耐擦傷性	耐光性	密着性		透明性
実施例1	1.78	+0.19	○	△	○ PC	○ PMMA	○
実施例2	1.72	+0.11	○	○	○ PC	○ PMMA	○
実施例3	1.72	+0.13	○	○	○ PC	○ PMMA	○
実施例4	1.71	+0.12	○	○	○ PC	○ PMMA	○
実施例5	1.71	+0.12	○	○	○ PC	○ PMMA	○
実施例6	1.70	+0.11	○	○	○ PC	○ PMMA	○
実施例7	1.72	+0.15	○	○	○ PC	○ PMMA	○
実施例8	1.71	+0.11	○	○	○ PC	○ PMMA	○
実施例9	1.71	+0.11	○	○	○ PC	○ PMMA	○
実施例10	1.72	+0.13	○	○	○ PC	○ PMMA	○
実施例11	1.61	+0.02	○	○	○ PC	○ PMMA	△
実施例12	1.58	-0.02	○	○	○ PC	○ PMMA	○
比較例1	1.59	—	○	○	○ PC	○ PMMA	○
比較例2	1.61	—	○	○	○ PC	○ PMMA	○
比較例3	1.57	—	○	○	○ PC	○ PMMA	○
比較例4	1.60	—	○	○	○ PC	○ PMMA	○
比較例5	1.60	—	○	○	○ PC	○ PMMA	○

【0070】

【発明の効果】本願発明により、屈折率が高く、光重合性に優れるチオ（メタ）アクリレート化合物を必須成分とし、無機超微粒子を配合し、紫外線で硬化することにより、コート層の屈折率が高く、耐擦傷性に優れるコート層を形成することができる。また、該組成物を表面に塗布することにより審美性の向上も図ることができる。

また、該組成物は、コーティング剤や光学材料分野、より具体的には、高屈折率眼鏡レンズのハードコート、プラズマディスプレイ、液晶ディスプレイ、ELディスプレイなどの反射防止用途、高密度記録光媒体の読み取り、書込み用高屈折率膜、光学フィルター等の光学部材、さらにプラスチック材料、金属材料、セラミックス材料、ガラス材料等の意匠性の向上を目的とした表面コーティング剤の分野等で有用性がある。なお、無機超微粒子の種類、配合量により、組成物の屈折率を任意に調整できるため、光学材料の接合用の接着剤などとしても有用である。

。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

高屈折率で、耐擦傷性、基材への密着性、液の保存安定性に優れ、数 nm の厚みから数  $\mu\text{m}$  の透明なコート層を簡便に基材に形成することを可能とするコーティング用組成物または接着剤を提供することにある。

【解決手段】

特定の構造を有するチオ（メタ）アクリレート化合物と機超微粒子を含有する組成物を用いることにより、紫外線で硬化したコート層の屈折率が高く、耐擦傷性に優れるコート層を設けることが可能となる。また、該組成物を表面に塗布することにより審美性の向上も図ることができる。

【選択図】 なし

特願 2002-212862

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**